

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУР ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Li}_x\text{VC}_3$

А. А. Кузубов<sup>a,b,c</sup>, Н. С. Елисеева<sup>a\*</sup>, П. О. Краснов<sup>b,c</sup>,  
Ф. Н. Томилин<sup>a,b</sup>, А. С. Федоров<sup>b</sup>, А. О. Лыхин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>c</sup> Сибирский государственный технологический университет  
660049, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 23 августа 2011 г.

Изучены интеркалированные соединения  $\text{Li}_x\text{VC}_3$  различной конфигурации с целью их возможного использования в качестве электродных материалов для литиевых источников тока. Для этого были рассчитаны зонная структура и плотность состояний для каждой структуры, оценены энергетическая стабильность и возможность деформации за счет изменения объема ячейки в процессе интеркаляции.

В настоящее время проводится большое количество исследований в рамках перспективного направления — ионики твердого тела. Одной из ее задач является поиск и изучение новых кристаллических материалов, обладающих ионной проводимостью подобно растворам жидких электролитов. Интерес к твердым электролитам связан с возможностью их применения в виде монокристаллов, плотных керамик, пленочных покрытий в электрохимических устройствах.

Наибольший интерес представляют суперионные проводники с  $\text{Li}^+$ -ионной проводимостью, которые могут применяться не только как потенциальные твердые электролиты, но и как электродные материалы для литиевых источников тока. Тем более что ион лития является наиболее легким и малым среди ионов металлов, что обеспечивает большую проводимость и плотность энергии.

В качестве основного материала, проводящего ионы лития, используется графит. Растворяясь в графите, литий образует слоистые соединения, которые представляют собой упорядоченные растворы

внедрения с увеличенным расстоянием между слоями гексагональной ячейки графита [1]. В процессе интеркаляции лития в графит предельным образующимся соединением является  $\text{LiC}_6$  с максимальной интеркаляционной емкостью (массовая доля лития 0.0886 %) [2–6]. В данной структуре атомы лития располагаются в центре шестиугольников, однако часть из них (два из трех) не заполнена. При дальнейшем внедрении лития формируется механическая смесь, которая состоит из чистого графита и соединения  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , имеющего примитивную ортогональную решетку [7]. Это приводит к ограничению емкости графитовых материалов.

В настоящее время также предпринимаются попытки создания проводящих материалов с большей интеркаляционной емкостью на основе кремния. Он способен образовывать соединение внедрения с литием состава  $\text{Li}_4.4\text{Si}$ , для которого удельная емкость значительно больше, чем в случае графита. Однако процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема, а также фазовыми переходами. Изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала [8–11].

\*E-mail: nataxa1.09@mail.ru

Поскольку в  $\text{LiC}_6$  не все межслоевое пространство графита максимально использовано для сорбции лития, можно предложить его аналог, в котором атомы лития будут располагаться в каждом шестиугольнике. Один из таких аналогов —  $\text{BC}_3$ , который потенциально способен образовывать интеркаляционные соединения с литием ( $\text{Li}_x\text{BC}_3$ ). Таким образом, целью данной работы является исследование атомной и электронной структур интеркалированных соединений  $\text{Li}_x\text{BC}_3$ .

Соединение  $\text{BC}_3$  было получено в результате химического взаимодействия бензола и  $\text{BCl}_3$  при  $800^\circ\text{C}$  [12]. Электронный микроснимок показал, что  $\text{BC}_3$  — однородный продукт, состоящий из отдельных плоскостей. Методом электронной дифракции была подтверждена графитоподобная симметрия, также было установлено, что расстояние между гексагональными слоями составляет 3–4 Å. Несмотря на полученный результат, вопрос о конкретном расположении слоев друг относительно друга в структуре остается открытым и является предметом ряда исследований. Так, в работах [13, 14] были рассмотрены различные варианты политипов и выявлены наиболее стабильные. Электронные и структурные свойства некоторых из них были достаточно хорошо изучены [15, 16], но во всех случаях точное расположение слоев в кристалле  $\text{BC}_3$  так и не было определено. Разница по энергии между различными структурами составляет не более 0.02 эВ/эл. ячейку. Авторы работ [15, 16] предполагают, что на практике реализуется структура смешанного типа, поэтому в нашей работе проводился расчет только трех политипов.

В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [17–19] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [20, 21] с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [22]. Вычисления проводились с применением обобщенного градиентного приближения (GGA) — обменно-корреляционного функционала PW91.

Расчет энергии связи атомов лития в исследуемых структурах реализовывался по формуле

$$E = (E_{\text{Li}_x\text{BC}_3} - E_{\text{BC}_3} - xE_{\text{Li}})/x, \quad (1)$$

где  $E_{\text{Li}_x\text{BC}_3}$  — полная энергия интеркалированного соединения,  $E_{\text{BC}_3}$  — полная энергия наиболее энергетически выгодного политипа  $\text{BC}_3$ ,  $E_{\text{Li}}$  — энергия

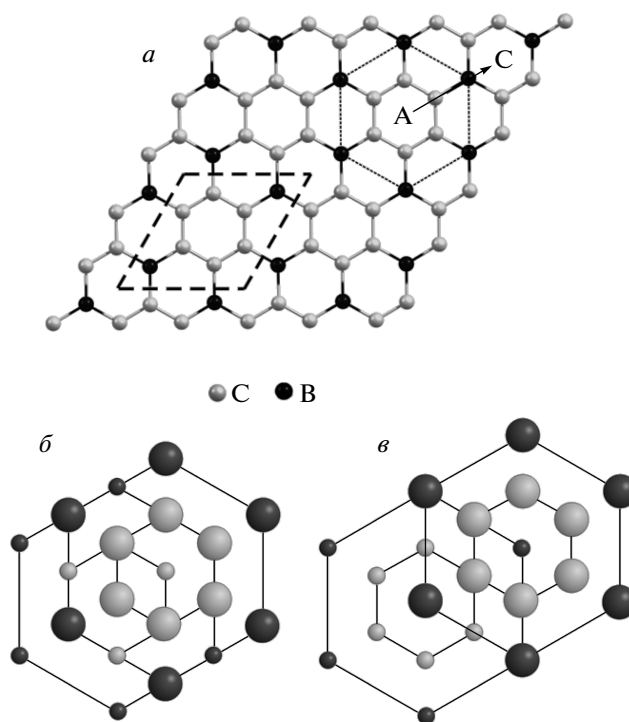


Рис. 1. *а*) Элементарная ячейка  $\text{BC}_3$  (выделена штриховыми линиями), *б*) структура со сдвигом слоев в направлении  $\text{AC}$  на  $1.58 \text{ \AA}$ , *в*) структура со сдвигом слоев в направлении  $\text{AC}$  на величину  $2.83 \text{ \AA}$  (схематическое изображение атомов большего размера соответствует первому слою, меньшего — второму)

атома лития в кристаллической структуре,  $x$  — число атомов  $\text{Li}$  в системе.

На начальном этапе была рассчитана оптимальная геометрия элементарных гексагональных ячеек графита (типа АВАВ) и  $\text{BC}_3$  (рис. 1*а*), которые далее были использованы для изучения стабильности соединений—вндрений, образующихся при интеркаляции лития. В данном случае вычисления проводились для трех политипов соединения  $\text{BC}_3$ . В одной из структур плоскости гексагонального  $\text{BC}_3$  располагались друг над другом. В двух других один из слоев был сдвинут относительно второго слоя вдоль направления  $\text{AC}$  на величину соответственно  $1.58 \text{ \AA}$  (рис. 1*б*) и  $2.83 \text{ \AA}$  (рис. 1*в*).

Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [23], количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $6 \times 6 \times 2$ . Энергия обрезания плоских волн в расчетах была равна  $257 \text{ эВ}$ .

После расчета оптимальной геометрии была исследована электронная структура  $VC_3$ . Согласно полученным результатам, данное соединение является проводником, что совпадает с экспериментальными данными [12].

Далее изучался процесс интеркаляции лития в  $VC_3$ . Для этого были смоделированы структуры соединений  $Li_xVC_3$  с различной концентрацией лития, начиная с полного заполнения, когда атомы лития находятся в каждом шестиугольнике (около 22.95 % Li). Для каждой концентрации было рассчитано несколько конфигураций, которые различались расстояниями между атомами лития как в разных слоях, так и в одном. Во всех случаях наиболее выгодной получалась конфигурация с максимальным удалением атомов лития друг от друга. При этом для каждой структуры рассматривались три способа укладки слоев. В первом случае слои находились ровно друг над другом. Во втором — один из слоев сдвигался относительно второго слоя вдоль оси  $AC$  на величину  $1.58 \text{ \AA}$  (рис. 1б). В третьем проводилось смещение одного слоя вдоль того же направления  $AC$ , но уже на  $2.83 \text{ \AA}$  (рис. 1в). Результаты расчетов энергии связи лития представлены в табл. 1.

При оптимизации геометрии структуры с полным заполнением было обнаружено, что в отличие от самого  $VC_3$ , наиболее выгодна конфигурация без сдвига слоев (табл. 1). Следовательно, в процессе интеркаляции должен происходить переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

В структуре  $LiV_4C_{12}$  (около 3.59 %) укладка слоев остается такой же, как и в структуре с полным заполнением. При концентрации Li порядка 1.83 % выгодной оказалась структура с укладкой подобной  $VC_3$ , т. е. со сдвигом вдоль направления  $AC$  на величину  $2.83 \text{ \AA}$ . Это свидетельствует о том, что в промежутке концентраций 3.59–1.83 % происходит переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

На следующем этапе проводилась оценка энергетической стабильности интеркалированных соединений на основе  $VC_3$  с различной концентрацией лития, а также их сравнение с графитовыми аналогами. На рис. 2 представлена зависимость энергии связи лития от его массовой доли. Как видно на графике, структуры на основе графита с концентрацией лития большей, чем в соединении  $LiC_6$ , энергетически невыгодны, что согласуется с известными экспериментальными данными. В случае  $VC_3$  с повышением концентрации лития энергетическая стабильность интеркалированных соединений уменьшается. Однако даже при высоких концентрациях соедине-

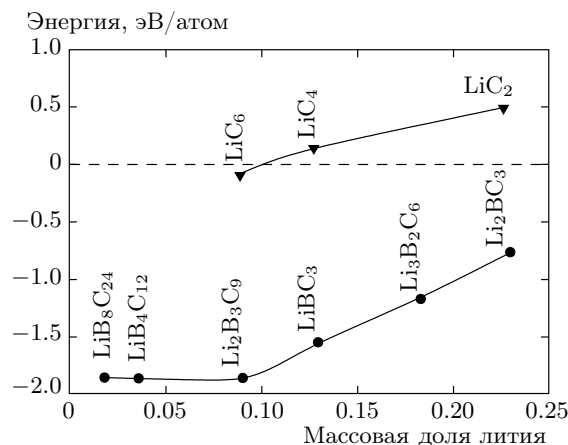


Рис. 2. Зависимость величины энергии связи от массовой доли лития в интеркалированных соединениях графита и  $VC_3$

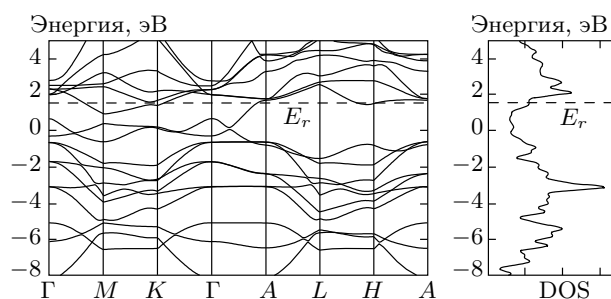


Рис. 3. Зонная структура и плотности состояний соединения  $Li_2BC_3$  (около 22.95 % Li)

ния  $Li_xVC_3$  остаются более выгодными по энергии по сравнению с отдельно существующим металлическим литием и графитоподобным  $VC_3$ .

В процессе поиска состояния, отвечающего минимуму энергии, проводилась оптимизация объема ячейки, что позволило оценить возможность деформации структуры в процессе интеркаляции (табл. 2).

Согласно приведенным в табл. 2 значениям объема элементарных ячеек, деформация структуры в процессе интеркаляции лития практически не происходит.

После оптимизации были исследованы электронные свойства соединений  $Li_xVC_3$ , построены плотности состояний и зонные структуры для каждой системы. В расчете зонной структуры число промежуточных точек вдоль исследуемых направлений равнялось десяти. На рис. 3 изображены зонная структура и плотность состояний для соединения с максимальным заполнением атомами лития ( $Li_2BC_3$ ).

Таблица 1. Значения энергии связи в зависимости от концентрации и укладки слоев

| Сдвиг              | Энергия связи, эВ                                     |   |   |
|--------------------|---|---|---|
|                    | Li <sub>2</sub> VC <sub>3</sub><br>(около 22.95 % Li) | LiV <sub>4</sub> C <sub>12</sub><br>(около 3.59 % Li) | LiV <sub>8</sub> C <sub>24</sub><br>(около 1.83 % Li) |
| Вдоль AC на 1.58 Å | –   | –1.51   | –1.86   |
| Вдоль AC на 2.83 Å | –   | –1.61   | –1.75   |
| Без сдвига         | –0.77   | –1.86   | –1.38   |

Таблица 2. Значение величины деформации элементарной ячейки (относительно объема VC<sub>3</sub>) для структур Li<sub>x</sub>VC<sub>3</sub> с разной концентрацией лития

| C <sub>Li</sub> , % | Относительная величина деформации элементарной ячейки, % |
|---------------------|--|
| 0                   | 0  |
| 1.83                | 2.60   |
| 3.59                | 2.46   |
| 9.03                | 0.62   |
| 12.96               | 2.57   |
| 18.26               | 0.27   |
| 22.95               | 5.79   |

На рис. 3 видно, что соединение обладает проводниковыми свойствами, о чем свидетельствует перекрывание энергетических зон на уровне Ферми. Для соединений с другими концентрациями лития были получены аналогичные результаты.

Все изученные соединения Li<sub>x</sub>VC<sub>3</sub> энергетически стабильны, при этом в процессе интеркаляции деформация структур является незначительной (0.27–5.79 %). Проведенные расчеты показали, что по мере образования интеркалатов в диапазоне концентраций лития 3.59–1.83 % должен осуществляться переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига. Вне зависимости от расположения слоев данные соединения обладают проводящими свойствами, что позволяет говорить о возможности использования графитоподобного VC<sub>3</sub> в качестве ионного проводника, а также электродного материала в литий-ионных батареях.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ «Чебышев») за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Лякишев, *Диаграммы состояния двойных жидких систем*, Машиностроение, Москва (1996), с. 728.
2. D. Bandyopadhyay, *Eur. Phys. J. D* **54**, 643 (2009).
3. J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **42**, 6424 (1990).
4. J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **44**, 9170 (1991).
5. K. Toyoura, *Phys. Rev. B* **78**, 214303 (2008).
6. K. R. Kganayo, *Phys. Rev. B* **68**, 205111 (2003).
7. U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 1599 (1999).
8. C. J. Wen, *J. Sol. St. Chem.* **37**, 271 (1981).
9. R. A. Huggins, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH (1999), p. 363.
10. H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen et al., *Sol. St. Ionics* **135**, 181 (2000).
11. J. O. Besenhard, Y. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources* **68**, 87 (1997).
12. J. Kouvetakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1986), p. 1758.
13. Hong Sun, F. J. Ribeiro, Je-Luen Li et al., *Phys. Rev. B* **69**, 024110 (2004).

- 14.** F. Aftabuzzaman, F. J. Ribeiro, Je-Luen Li et al., Phys. Rev. B **70**, 0241 (2005).
- 15.** D. Tomanek, R. M. Wentzovitch, S. G. Louie et al., Phys. Rev. B **37**, 3134 (1988).
- 16.** Yong-Sok Lee and Mikios Kertesz, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1988), p. 75.
- 17.** G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- 18.** G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
- 19.** G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- 20.** P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- 21.** W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- 22.** D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 23.** H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).